

jp59223249/pn

L1 ANSWER 1 OF 1 JAPIO (C) 2003 JPO on STN

ACCESSION NUMBER: 1984-223249 JAPIO

TITLE: CRYSTALLIZED GLASS HAVING LARGE COEFFICIENT OF THERMAL EXPANSION

INVENTOR: YAMANAKA TOSHIRO

PATENT ASSIGNEE(S): NIPPON ELECTRIC GLASS CO LTD

PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	ERA	MAIN IPC
-----				
***JP 59223249***	A	19841215	Showa	C03C003-22

APPLICATION INFORMATION

STN FORMAT: JP 1983-95925 19830530

ORIGINAL: JP58095925 Showa

PRIORITY APPLN. INFO.: JP 1983-95925 19830530

SOURCE: PATENT ABSTRACTS OF JAPAN (CD-ROM), Unexamined Applications, Vol. 1984

INT. PATENT CLASSIF.:

MAIN: C03C003-22

SECONDARY: C03C003-04; C03C003-10; C03C003-16

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide crystallized glass which has a large coefft. of thermal expansion and is suitable for a base plate, etc. to be formed thereon with a thin metallic film of high expansion by subjecting glass consisting of specific weight ratios of  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , etc. to a heat treatment.

CONSTITUTION: Glass having the compsn. contg., by wt%, 27~50%  $\text{SiO}_2$ , 7~25%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 10~32%  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  (where  $\text{K}_2\text{O}$  is  $\leq 10\%$ ), 1.5~20%  $\text{ZnO} + \text{MgO}$ , 0~10%  $\text{BaO}$  and 2~22%  $\text{P}_2\text{O}_5$  and contg.  $\geq 90\%$  total of these components is produced. The resultant glass is heat treated and is crystallized to obtain the intended crystallized glass of a large coefft. of thermal expansion of which the coefft. of thermal expansion at  $30 \sim 500^\circ\text{C}$  is  $110 \sim 190 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ . The crystallized glass having desired appearance which is transparent, semitransparent or opaque is obtd. by selecting the temp. for the heat treatment for the purpose of crystallization and selecting the glass compsn. within the above-mentioned compsn. range.

COPYRIGHT: (C)1984, JPO&Japio

⑬ 日本国特許庁 (JP)  
⑭ 公開特許公報 (A)

⑮ 特許出願公開  
昭59—223249

⑯ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 03 C 3/22  
3/04  
3/10  
3/16

識別記号

庁内整理番号  
6674—4G  
6674—4G  
6674—4G  
6674—4G

⑰ 公開 昭和59年(1984)12月15日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑱ 熱膨張係数の大きい結晶化ガラス

大津市におの浜二丁目2番2—  
604

⑲ 特 願 昭58—95925  
⑳ 出 願 昭58(1983)5月30日  
㉑ 発 明 者 山中俊郎

㉒ 出 願 人 日本電気硝子株式会社  
大津市晴嵐2丁目7番1号

明 細 書

1. 発明の名称

熱膨張係数の大きい結晶化ガラス

2. 特許請求の範囲

重量%で、 $\text{SiO}_2$  27～50%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  7～25%、 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  10～32%、ただし  $\text{K}_2\text{O}$  は10%以下、 $\text{ZnO} + \text{MgO}$  1.5～2.0%、 $\text{BaO}$  0～1.0%、 $\text{P}_2\text{O}_5$  2～2.2%を含有し、且つこれらの成分の合計が90%以上である組成のガラスを熱処理して得た結晶化ガラスであり、該結晶化ガラスの30～500℃の熱膨張係数が  $110 \sim 190 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$  である熱膨張係数の大きい結晶化ガラス。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、大きい熱膨張係数を有する新規な結晶化ガラスに関する。

本発明の結晶化ガラスは、重量%で、 $\text{SiO}_2$  27～50%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  7～25%、 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  10～32%、ただし  $\text{K}_2\text{O}$  は10%以下、 $\text{ZnO} + \text{MgO}$  1.5～2.0%、 $\text{BaO}$  0～1.0%、 $\text{P}_2\text{O}_5$  2～2.2%を含有し、且つ、

これらの成分の合計が90%以上である組成を有するガラスを熱処理して得られる。この結晶化ガラスの主結晶相は、カーネギアイト、ネフェリン（いずれも化学式は  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  である）であり、30～500℃の熱膨張係数は高膨張の  $110 \sim 190 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$  の範囲にある。また、本発明の結晶化ガラスでは、前記範囲内にあるガラス組成の選択及び結晶化のための熱処理温度の選択によって、透明、半透明或いは、不透明の所望な外観のものを得ることができる。

以下、本発明において結晶化するガラス組成の範囲を上記のように限定した理由について説明する。

$\text{SiO}_2$  が27%以下の場合は、ガラスが失透しやすく、また結晶化ガラスの化学的耐久性が悪くなり、50%以上の場合は熱処理による結晶化が起こり難い。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  が7%以下の場合は、結晶化が起こり難く、25%以上の場合は、ガラスが失透しやすくなる。 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  が10%以下の場合及び  $\text{K}_2\text{O}$  が10%以上の場合は結晶化が起こり難く、一方

$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  が 32% 以上の場合、結晶化ガラスの化学的耐久性が悪くなる。 $\text{ZnO} + \text{MgO}$  が 1.5% 以下の場合結晶化が起こり難く、20% 以上の場合は、ガラスが失透しやすくなる。 $\text{BaO}$  は、10% 以下を含有させることにより結晶化ガラスの化学的耐久性を向上させる。 $\text{P}_2\text{O}_5$  は、カーネギアイト、ネフェリンを主結晶相として析出させるための核形成剤として作用する成分であるが、2% 以下の場合、結晶化が起こりにくく、22% 以上の場合は、ガラスが失透しやすくなる。前記成分の合計が 90% 以下のときは、他種の結晶が多くなり、所望する高膨張のカーネギアイト、ネフェリンの主結晶相を充分量得られ難いと共に緻密な結晶組織になり難い。上記説明の成分以外にガラスの溶解性、清澄性、成形性等の改善のために 10% 以下の  $\text{PbO}$ 、5% 以下の  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{As}_2\text{O}_3$  等を添加することができる。

下表は、本発明の実施例で、同表には、ガラス組成、そのガラスを結晶化する最高の熱処理温度、

得られた結晶化ガラスの外観、熱膨張係数、主結晶相、耐酸性を示す。尚、耐酸性は、 $20 \times 20 \times 5 \text{ mm}$  の板状試料を  $90^\circ\text{C}$  の 5%  $\text{HCl}$  中に 24 時間浸漬した後の重量減として表示した。

表 - 実施例

組成	1	2	3	4
$\text{SiO}_2$	38.9	46.4	43.4	29.3
$\text{Al}_2\text{O}_3$	10.4	23.6	24.1	15.1
$\text{Na}_2\text{O}$	22.8	20.9	25.0	27.7
$\text{K}_2\text{O}$	—	—	—	—
$\text{P}_2\text{O}_5$	16.6	5.5	5.6	16.6
$\text{ZnO}$	11.3	9.6	1.9	11.3
$\text{MgO}$	—	—	—	—
$\text{BaO}$	—	—	—	—
熱処理温度( $^\circ\text{C}$ )	800	800	900	800
外 観	透 明	半 透 明	不 透 明	不 透 明
熱膨張係数 ( $30 \sim 500^\circ\text{C}$ ) $\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$	145.0	126.8	172.5	188.9
主 結 晶 相	カーネギアイト	カーネギアイト	カーネギアイト ネフェリン	カーネギアイト ネフェリン
耐 酸 性 $\text{mg}/\text{cm}^2$	1.0	—	—	2.0

表 (続 き)

組成	5	6	7	8
$\text{SiO}_2$	33.9	45.9	41.1	39.2
$\text{Al}_2\text{O}_3$	18.7	15.9	13.7	13.0
$\text{Na}_2\text{O}$	14.4	21.7	17.3	16.5
$\text{K}_2\text{O}$	5.1	—	—	—
$\text{P}_2\text{O}_5$	16.6	3.3	16.6	20.6
$\text{ZnO}$	11.3	—	8.4	8.0
$\text{MgO}$	—	13.2	2.9	2.7
$\text{BaO}$	—	—	—	—
熱処理温度( $^\circ\text{C}$ )	850	800	800	800
外 観	不 透 明	半 透 明	透 明	半 透 明
熱膨張係数 ( $30 \sim 500^\circ\text{C}$ ) $\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$	128.1	142.9	118.8	120.0
主 結 晶 相	ネフェリン	カーネギアイト	カーネギアイト	カーネギアイト
耐 酸 性 $\text{mg}/\text{cm}^2$	—	—	1.5	—

特開昭59-223249(3)

表 (続 き)

A <sub>2</sub>		9	10	11	12
ガラス組成 (重量%)	SiO <sub>2</sub>	36.8	41.5	35.7	36.0
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.4	18.2	10.1	12.8
	Na <sub>2</sub> O	24.9	26.8	24.2	17.5
	K <sub>2</sub> O	—	—	—	—
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	16.6	6.1	16.2	15.5
	ZnO	5.5	4.5	11.0	6.5
	MgO	—	—	—	4.0
	BaO	5.8	—	—	—
—		CaO 2.9		TiO <sub>2</sub> 2.8	PbO 7.7
熱処理温度(℃)		800	800	800	800
外 観		不透明	不透明	透 明	不透明
熱膨張係数 (30~500℃) × 10 <sup>-7</sup> /℃		167.0	180.4	153.3	—
主 結 晶 相		カーネギアイト	カーネギアイト ネフェリン	カーネギアイト	カーネギアイト
耐 酸 性		0.4	—	1.4	—

上記実施例の結晶化ガラスの試料は、次のよう

にして製作した。

上表の組成になる様にガラス原料を配合し、白金ルンボを使用して1400~1550℃で5時間溶融した。尚、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>源としては、トリポリリン酸ソーダを使用した。この溶融ガラスをカーボン鋳型に流し込んで成形し、次いで徐冷した。次に結晶化のための熱処理は、ガラスを電気炉内に入れ、室温から500℃までを約300℃/時間の早さで昇温し、500℃から表に示す最高の熱処理温度までを80℃/時間の昇温速度で加熱し、その温度に1時間保持することにより結晶化させた。

以上説明した本発明の結晶化ガラスは、大きな熱膨張係数を有し、結晶組織が緻密で優れた機械的強度を有すると共に化学的耐久性に優れているので、電気機器の製造分野において表面に高膨張の金属薄膜が形成される基板材料として特に有用な用途が期待される。

特許出願人 日本電気硝子株式会社

代表者 長 崎 圭 一

昭 62. 8. 21 発行

手 続 補 正 書

昭和 62 年 5 月 13 日

特 許 庁 長 官 殿

適

特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載  
昭和 58 年特許願第 95925 号 (特開 昭  
59-223249 号, 昭和 59 年 12 月 15 日  
発行 公開特許公報 59-2233 号掲載) につ  
いては特許法第 17 条の 2 の規定による補正があつ  
たので下記のとおり掲載する。 3 ( 1 )

Int. Cl.	識別記号	庁内整理番号
C03C 10/10		6674-4G
3/062		6674-4G
3/097		6674-4G

1. 事件の表示

昭和 58 年特許願第 95925 号

2. 発明の名称

熱膨張係数の大きい結晶化ガラス

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 シカ オオフ セイラン  
滋賀県大津市晴嵐二丁目 7 番 1 号

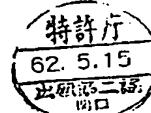
名称 ニッポンデンキガラス  
日本電気硝子株式会社

代表者 キシ タ キリ  
岸 田 清 作

4. 補正命令の日付 自 発 補 正

5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄



6. 補正の内容

明細書第 3 頁 7 行目

「…ネフオリン…」を「…ネフェリン」に訂  
正する。